

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

優先権	第一の国名	第二の国名	出願日	出願番号
主張	カナダ国	日本	昭和51年3月19日	51-117739
			1986年3月19日	117739

2000

(1) 特許願

特許庁長官殿 昭和51年3月19日

① 発明の名称

形状ゴムマスター・バッヂの製造方法

2. 発明者

姓 名 カナダ国オンタリオ州サニーナ (番地なし)
ボリサー、リミテッド内

3. 特許出願人

姓 名 カナダ国オンタリオ州サニーナ (番地なし)
ボリサー、リミテッド

4. 代理人

姓 名 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビルディング331
電話 (211) 36511 (代) 大
氏名 (6669) お問い合わせ 深村 信 (はかた)

① 特開昭 51-117739

③ 公開日 昭51. (1976) 10. 16

② 特願昭 51-30708

② 出願日 昭51. (1976) 3. 19

審査請求 未請求 (全9頁)

序内整理番号

6023 4A
7202 4A
6907 57

④ 日本国分類

5701B2/1
2501A1/1.1
2501B2

⑤ Int.CI

C08L 9/00
C08J 5/22

明細書

1. 発明の名称

形状ゴムマスター・バッヂの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 合成ゴム状高分子ラテックスとカーボンプラッタの水性混合物を消泡し、ゴム状高分子合体とカーボンプラッタを共凝固しゴム・プラックマスター・バッヂを形成させ、ゴム・プラックマスター・バッヂをハロゲン化剤で処理し、この処理ゴム・プラックマスター・バッヂに相溶性可塑剤を加え、この可塑剤を処理ゴム・プラックマスター・バッヂに吸収させて、形状のゴム・プラックマスター・バッヂを得ることを特徴とする乳化剤合体成形ゴム、カーボンプラッタ及び相溶性可塑剤の形状ゴムマスター・バッヂの製造方法。

(2) 合成ゴム状高分子合体が、チタジエン・ステレンゴム及びボリジタジエンゴムから選ばれ、相溶性可塑剤が炭化水素油でありて形状ゴム状高分子合体 100 重量部当り約 5 乃至 100 重量部の量で加えられ、そしてカーボンプラッタがゴム状高分子合体

100 重量部当り約 10 乃至約 120 重量部の量で加えられることを特徴とする上記 1 項の方法。

(3) ハロゲン化剤が、臭素、臭素水、碘素、碘素水、二溴化塩素、ナトリウムハイポブロマイド、ナトリウムハイポクロライド、カリウムハイポクロライド及びカリウムハイポブロマイドから選ばれる臭素化剤又は塩素化剤であることを特徴とする上記 2 項の方法。

(4) ゴム状高分子合体が、ゴム状高分子合体 100 重量部当り約 1 乃至約 5 重量部のハロゲン化剤を含有する剤團にハロゲン化されることを特徴とする上記 3 項の方法。

(5) ゴム状高分子合体がステレン・ブタジエンゴムであり、相溶性可塑剤がゴム状高分子合体 100 重量部当り約 10 乃至約 75 重量部の量で存在する炭化水素油であり、カーボンプラッタがゴム状高分子合体 100 重量部当り約 50 乃至約 90 重量部の量で存在し、ハロゲン化剤が臭素水又は塩素水でありそしてハロゲンがゴム状高分子合体 100 重量部当り 1.5 乃至 5 重量部でゴム状高分子合体中に存在するこ

とを特徴とする上記1項の方法。

(6) ゴム状高分子がブタジエン・アクリロニトリルゴムであり、相溶性可塑剤が、フタル酸のエスチル類、脂肪族のエスチル類、ポリエーテル類、ポリオエーテル類及び脂肪のエスチル類から選ばれる極性化合物であり、そしてゴム状高分子の100重量部当たり約5乃至約50重量部の量で加えられ、そしてカーボンプラックがゴム状高分子100重量部当たり約5乃至約100重量部の量で存在するファーネスプラック、及びゴム状高分子100重量部当たり約5乃至約150重量部の量で存在するサーマルプラックから選ばれることを特徴とする上記1項の方法。

(7) ハロゲン化剤が臭素、臭素水、塩素、塩素水、二酸化塩素、ナトリウムハイポクロマイト、ナトリウムハイポクロライト、カリウムハイポクロマイト及びカリウムハイポクロライトから選ばれる臭素化剤又は塩素化剤でありそしてゴム状高分子がゴム状高分子100重量部当たり約1乃至5重量部でハロゲンが存在する結果にハロゲン化される。

ことを特徴とする上記6項の方法。

3. 本発明の詳細な説明

本発明は、補強及び可塑化された合成ゴム配合物及びかかる配合物の製造方法に関する。更に本発明は、特にカーボンプラックで補強されそして相溶性可塑剤、特に油で併用された合成ゴム配合物の製造方法に関する。

ゴム形成性単量体を水性エマルジョン中に混合し、このラテックスマスター・バッチにカーボンプラックを加え、そして次にゴムとプラックを練混ぜしプラックマスター・バッチを形成することによつてゴムマスター・バッチを製造することは通常のプラクチスである。油の加き可塑剤を合成ゴムに、ラテックスはモルタル・プラック混合界面に加え油をオイル・プラックマスター・バッチを形成することも同様に通常のプラクチスである。このオイル・プラックマスター・バッチは次に種々の相られた成分と配合され、成形されそしてキュアされ有用なゴム製品が形成される。

物理的性質及び外観では、オイル・プラックマス

ター・バッチゴムは端端及び取扱いに不便な非粒状、ゴム塊である。かくしてこれは普通ゴム製造業者から配合業者に約70ポンド重量のペールで輸送され、各ペールは貯蔵及び輸送中互いに接觸することを防ぐために別々に包装される。粒状の加き取扱い容易な形の生成物が入手できることは、配合に必要な重量を得るためのペールの切削作業を省略することができる。従来技術のこれらのマスター・バッチはプラックの良好な分散を得るために配合者による更に追加の混合が恐れされなければならない。かかる場合の難度を減らすことができることが有利であろう。

本発明は、小さな本質的に分散粒子から成るゴム・プラック・可塑剤マスター・バッチが得られる方法を提供する。これは、合成ゴムラテックスとカーボンプラックを混合し、混合物を練混ぜし、この練混ぜ固体をハロゲン化剤で処理し、そして次に可塑剤をこのハロゲン化固体と混合し最終マスター・バッチを得ることによつて達成される。

かくして本発明に従えば、

合成ゴムを台体ラテックスとカーボン・プラックの水性混合物を練混ぜし、

混合体とカーボン・プラックを共練混ぜしゴム・プラックマスター・バッチを形成し、

ゴム・プラックマスター・バッチをハロゲン化剤で処理し、

相溶性可塑剤を追加ゴム・プラックマスター・バッチに加え、

そして可塑剤を追加ゴム・プラックマスター・バッチに加えさせ粒状のゴム・プラック・可塑剤マスター・バッチを得る

逐次増殖から成る、乳化剤配合ゴム、カーボン・プラック及び相溶性可塑剤の粒状ゴムマスター・バッチの製造方法が提供される。

本発明方法の一態様に於いては、カーボン・プラックの水分過多が、ゴム状高分子がその中に練混ぜられる水性混合ラテックスに加えられる。次にラテックスが例えばアライン及び膜で高濃度条件下に共練混ぜられる。こうしてゴム・プラックマスター・バッチが粒状で得られる。次にこのマスター・バッ

き無機塩を用いることを含む。同様に、硬樹脂としてゴム-プラック混合物が任意に存在する無機塩と共に硫化又は塩化の助剤で、ゴム100重量部当り約1重量部までのリゲンの存在下に硫化される方法が含まれる。

本発明の重要な特徴は、ゴム-プラックマスターパツチがハロゲン化剤で処理された後にのみ樹脂がゴム-プラックマスターパツチに加えられることである。本発明を希望の処理の操作に規定しようとするものでないが、ハロゲン化剤はゴム-プラック粒子の表面に硬化作用を有し、そして硫化物の添加時粒子の合着又は集合を防ぐようである。合着又は集合による粒子の破壊を生ずることなしに、可塑剤がゴム-プラックマスターパツチ粒子と混合されることは最も予想外のことである。

本発明方法によつて得られる自由流動性の粒状高分子ゴム相成物を導く利点は自明である。この物質は空気流動性によつて運搬され、容易に正確に秤量され、容易に搬扱われそして他の材料と容易に混合される。しかし、本発明の生成物はもう

一つの予想外の利点を示すことがわかつた。これは、工場でゴムを成型及びキュアすることに先立つて混合が起る他の標準配合及びキュア成分とこれらの生成物を混合するときのエネルギー必要量である。成分の必要量を精密な混合物を調製するため、本発明に従う相成物を標準配合及びキュア成分と標準混合装置（バンパリーミキサー、二本ロールミル、等）で混合すると、他の方法で調製される類似のオイル-プラック-ゴム配合物に比較して、必要なエネルギーが著しく低下することが意外なことに判つた。これは更に希望の実験結果で以下に示す。オイル-プラックマスターパツチの工場での混合のためのエネルギー必要量は普通高い。成分の良好な、均一な分散は最高加硫物性を導るために達成されるべきであるが、しかしオイル-カーボン-プラックマスターパツチ中のカーボン-プラックは普通充分分散されない。かくして良好な分散は、普通工場での激しい混合で達成されなければならない。

本方法の好ましい態様に於いては、カーボン-

プラックは一種又はそれ以上の石鹼又は同様の乳化剤で水中分散体につくられ、そして次にこのプラック分散体はゴムラテックスに加えられそしてこれと混合される。これはプラックマスターパツチの調製に用いられる知られた方法に従う。しかし、ここで実施される如きカーボン-プラックとラテックスのブレンドに於いては、このプラック分散体が充分な乳化石鹼を含有することを確めることが重要である。一方、プラック分散体をラテックスと混合するとき、ゴムラテックスからの石鹼がカーボン-プラックに導入し、不安定な重合体ラテックスを発生しそして重合体の早期凝固を生じさせる危険がある。更に、カーボン-プラック分散体中の石鹼又は乳化剤の存在は、実施者が約1.5重量部まで又はそれ以上のカーボン-プラックの被覆を用いることを可能にしそして硫化ゴム相中のカーボン-プラックの良好な分散に寄与する比較的小粒径集合体で（プラックが水に分散されるときはより大粒径集合体のみが存在するが）プラックを存在せしめる。この最終マスターパツチは普通上

り高い水準の石蠅又は乳化剤残留物を含有し、これはキュア剤として作用する。これらの残留物についての水洗した存容量、必要ならキュア剤中に存在するキュア剤の量及び/又は噴頭を少し調整することによつてつくられる。

本発明の方法は、一般に合成ゴムを含有するすべての乳化剤ジオレフィン炭化水素に適用される。しかしこれは、可塑剤が石油炭化水素油である合成ゴム、即ちジオレフィン炭化水素がブタジエンであるブタジエン-スタレンゴム (SBR)、乳化ポリブタジエンゴム等の噴頭に最も良いの用途がある。これは同時に、ジオクタカルフタレートの加え物質で可塑化されるブタジエン-アクリロニトリルゴム (NBR) の加き油状態活性ゴムの噴頭にも有用である。

本発明の方法に於いては、可塑剤が炭化水素油でありせして合成ゴムがSBRであるときは、用いられる油の種類はナフテン系及び芳香族系油である。伸長SBRに可塑油用いられるものとをむ。パラフィン系油は一枚に除かれる。この油はABTM

D 2 2 2 6 - 7 0 に記載されている四き石蠅伸長油に相当され、そして上端界に相当しているナフテン系、芳香族系及び高芳香族系油として記載されている。芳香族系油は高濃度である傾向がある。かくしてこれらが本発明方法に用いられるときは、ナフテン系油についてみられるより低い濃度の混合物への吸収を示す。これは粘度を低下するために加えることによつて吸収することができる。この油は既後ハロゲン化オム-ラテック混合物又は水性ハロゲン化オム-ラテック混合物に加えられる。

本発明に於ける用油に意図される油の量は、一般に油量ゴムを薄膜するのに十分用いられるものに従う。かくしてそれらは100重量部のゴム状混合物当り約5乃至約10重量部、好みしくは100重量部のゴム当り約1乃至約7.5重量部から成つてゐる。大半分の油が着油マスター・パッチにその製造者によつて加えられるが、当加量が他の配合成分及びキュア剤との工場に於ける混合時に加えられる。

同様に本発明方法に於いてゴムと混合される強力-ポン-ラテックの量及び種類は、一般に普通の合成ゴム製造方法に従う。SBR及び乳化ポリブタジエンゴムと一齊の用途には、ラテックの量は好適には100重量部のゴム状混合物当り約10乃至約12.0重量部、そして100重量部のゴム状混合物当り約3.0乃至約9.0重量部である。加えられるカーボン-ラテックの種類は当製造者によく知られているものでありそしてハイストラタチヤー、高橋謙フード-オース-ラテックを含むすべてのフード-オース-ラテックである。

ブタジエン-アクリロニトリルゴムについては、可塑剤はフタル酸のエスチル、例えばアルキル酸が4乃至12炭素原子を含む例もジ-オクタカルフタレート、ジ-オクタカルフタレート及びオクタカルフタレート、脂防酸のエスチル、例えばオクタカルオレエート、ジオクタカルセバケート、ジオクタカルアシベート、ポリエーテル類及びポリオエーテル類、及び油酸のエスチル、例えばトリ-クレジルホスフエートによつて代表される活性化合

物である。ブタジエン-アクリロニトリルゴムに用いられるべきかかる可塑剤の量は、好みしくは100重量部のゴム当り5乃至約5.0重量部である。カーボン-ラテックの種類はブタジエン-アクリロニトリルゴムの配合に普通に用いられるものでありそしてサーマル及びフーネスプロセスによつてつくられるカーボン-ラテックを含む。ブタジエン-アクリロニトリルゴムに用いられるフーネス-ラテックは、好みしくは100重量部のゴム当り約3乃至約10.0重量部、最も好みしくは約5乃至約9.0重量部の量で用いられる。ブタジエン-アクリロニトリルゴムと一齊に用いられるサーマル-ラテックは、高い量で、即ち100重量部のゴム当り約5乃至約15.0重量部の量で、そして好みしくは100重量部のゴム当り約7.5乃至約12.5重量部の量で用いられる。

前記した如く、本発明方法に於けるハロゲン化波液は、カーボン-ラテックの混合物への添加後にしかし可塑剤の添加前に起る。オイル-ラテックマスター・パッチをつくるための以前の標準製造方

法においては、ダムラテックス、カーボンプラック分散液及び油が被覆前直接一緒に混合され、そして混合物が次に被覆される。結果は、以前被覆した劣つたプラック分散液を有しそして容易に被覆する生成物である。プラックマスター・パックが構成されるとき、ラテックスから回収されるダム・カーボン・ラックは粒状であり、しかしそく油の添加は粒子の合着又は凝集化を起すか又は少なくとも例えば包装時のように多くの圧力下に熱ける如き生成物に粒子を合着させる。本発明に従う油を添加することに先立つこのダム・カーボン・ラック配合物のハロゲン化剤での効率は、大幅にこの合着を防ぎ、そしてこの混合物をその粒状形態に保持させる。

本発明に於けるハロゲン化剤として、選ばれた反応条件下で初期し得る万法で生成化合物を臭素化又は塩素化するのに有効な反応剤のいずれもが実質的に用いられる。粒状又は微粒子状物質、又はゴムを実質的な形態で溶解しない溶媒中の如きのハロゲン化剤の溶媒を用いることができる。好ま

しい臭素化及び塩素化剤は、臭素水、塩素水、塩素水、二溴化塩素、ナトリウム又はカリウムハイドロクロライド又はハイドロプロマイドである。最も好ましいものは、それらの吸収度の高さ、活性度及び不溶性ゴム重合体との反応の便宜的な選択の理由で、臭素水及び塩素水である。

ハロゲン化反応が効果ある条件は、塩素水程度までのハロゲン化が導かれる限り、塩性的でないようである。かかる条件は通常の溶合で過ぶことができ、そして甘いられるハロゲン化剤及び反応の速さの選択に依存する。導した及沈澱度は約0.5% (約2.0°C) から約7.0%までである。導した及沈澱度は約0.5% (約5.0°C) までである。この反応時間は約5秒から約1時間までよい。本発明の用意のためのこの最も好ましいハロゲン化剤を用いて、単に臭素水又は塩素水でのゴム重合体生成物の溶解によって、反応は室温で有利に起る。このハロゲン化剤は、勿論このハロゲン濃度又は反応時間を変えることによつて変えることができる。

本発明に従うハロゲン化の好ましい範囲は、合成ゴム重合体1.0%重量部中に存在するハロゲン約0.7-5%乃至約5%重量、そして最も好ましくは約1.5-5%乃至5%重量である。かかる量のハロゲンの存在は、ゴム重合体のキュア等性に目立つ特徴を与えないようである。

本発明を以下の特定の例で更に記載する。

実験例 1

B R ラテックスをカーボン・ラックの水性分散液とそして他の配合成分と混和し、被覆し、臭素水と溶解しそして次に油と混合した。

用いられる B R は、約7.5%重量のブチレンと2.5%重量のステレンのゴム共重合体、ムーニー粘度 (ML-4、202 R) 約140であつた。このゴムは、無毒体の乳化配合によつて得られる如き、その水性ラテックス状で明いた。ゴムを簡単にして約1.5%重量の混合ジ-アリール- α -フェニレンジアミン酸化防止剤で安定化された、用いたこの4.5-5.0%のラテックスは、約1.0%のゴム固形分を含有了。

5.0%の高アブレージョン・カーボン・ラックを1.70 gの水に加え、5%の不溶化ロジン液のナトリウム塩 (乳化剤) を含むする8.5 gの水を加え、続いて水中1.0%ステアリン酸重合の4.0%分散液を加え、全体を高速ミキサーでよく混合しカーボン・ラックの分散液を得た。この分散液に水溶化ナトリウムの1.0%水溶液5 gを加えた。この分散液を次に懸濁で上記ラテックスに加えたが、得られるダム・ラック分散液は1.0%ゴム固形分当り5.0%のカーボン・ラックを含有した。

懸濁器中に6.70 gの蒸留水当り1.4 gのNaClを含有する1.055 gの塩溶液を加えた。約60°Cの温度に昇温しそして維持するため、この溶液に生簾氣を注入した。3.5 gの無毒液、6.63 gの蒸留水、及び4.1.5 g塩溶液ナトリウム塩を混合することによつて懸濁液を調製した。懸濁器中のこの溶液を、懸濁液を加えることによつて約4のpHに調整した。約60°Cの温度を及びこのpHに保ちながら全体を微細な條件で被覆しながら、

ゴム・プラツク分散体及び液脂液をつくり凝固器中の油液に加えた。このゴム・プラツク分散体の添加元は後3分間これらのがたを維持した。液脂液を回収し、水洗しそして真空空气中で乾燥した。この生成物は被ね所状粒子の形であつた。

上記の混合及び凝固更にもう一つのバツチラテックスについており或ももう一つのコンパウンド試料を得た。乾燥後、この二つの試料を混合し約300gの生成物を得た。この生成物には、規格と人指しの形で示すことによつて半島に塊状になり、固らこれはその形状を保持しなかつた。この性質は後時間放置しても変らなかつた。

この生成物の一端を次に热水水で煮沸することによつてヘロゲン化した。1gの黒素を含有する水500ml中で50g試料(約3.5g固体を含有する)をゆるやかに溶解した。約2分間で水相は黄色となり、生成物を浮上し、そして60℃で溶液中で煮沸した。かくして得られたこの生成物は水固体・プラツクを含む100g当たり約2g黒素を含有した。この生成物は一枚に球状、粒

状形を保持した。

次に、この共共化ゴム生成物の3g試料を1g液化水素中凍結することによつて凍結した。この生成物を小さなガラスジャー中にいれ、ナフテン系油を加えそして全体をスパチュラでつくり混合した。粒子は2分間で油を吸収し、そして一粒に粘着する傾向を示さなかつた。せられた粒子は乾燥しておりそして自由流动性であつた。

この液化生成物のある量を小さなガラスジャーにいれそしてアルミニウム棒をこの生成物の上にせせ荷重をかけた。この荷重は1.6 psiに等しくした。荷重下24時間後、粒子は一端にからめつたがしかし他の粒子に容易に附着した。

3gの生成物及び1gの油を用いる場合の油底液油を、高芳香族油を用いて実施した。この油のかさ粘度はナフテン系油のそれより高い。上記と同じ方法を用いて、油が約1.5分間に吸着され、上記の荷重荷重下にかかるるとからみつくがしかしも他の粒子に容易に附着する粒状生成物となつて判定した。

与えることが判つた。油と生成物の混合物が約100℃に加熱され、それによつて油の粘度を低下すると、油は約5乃至10分のより短かい時間で吸収された。

この液化生成物は粒状形でありそして表面油の目に見える効果を有さず、单粒粒子は全く溶解しているようである。

非共共化ゴム生成物の3g試料を同样にして油と混合されると、塊化が直ちに起り、そして生成物の粒状形を失つた。

実験例2

殆んど英素1配量の四くして、プラツクゴム日本Rマスター・バッチを削除し、蒸留し、異素水でヘロゲン化しそして油と混合した。次に標準ゴム配合成分で生成物を配合し、そして配合用に必要な混合エネルギーを測定した。これを、本規明に従つて測定されたものでない標準マスター・バッチを配合するのに必要なエネルギーと比較した。

混合エネルギー必要な量は、押出ヘッドをもつプラベンドーラ・プラスチコーダー中配合することによ

つて測定した。この押出ヘッドは、4インチ口径をもつバーレル、10/1の長さ/直径比及び2:1の圧縮比を有した。このバーレルは導管油で加熱されそして約80℃に保持した。用いたダイスは4インチ直徑の円柱のものであつた。このダイスは導管的に加熱されそして約70℃に保持した。この実験では、押出機スクリューは50 rpmで回転した。このゴム組成物及び配合成分を最初一端に取り、そして次に上記条件下にプラベンドーラをして繰り返し測定した。

混合中消費される剪断エネルギー/8gが、プラベンドーラ・マスターから直接得られる平均トルク、4.5の込み、押出の合計時間、押出される配合物の重量及び押出機の駆動シャフトの速度から測定される。次に配合物の混合エネルギー/8gは、

2 x 0.5t

式

(ただしじは平均トルク、4.5のマスターのシャフト読みであり、tは駆動シャフトの速度、回転/分であ

り、これは押出し時間、分でありそして η は押出される量 η である)によつて与えられる。

最高加硫特性を導るために必要なエボルギー-必便量の試験として、ラバベンダーを満つている各通路からの部分を成形し、145°Cで50分加熱することによつてキュアしそして普通の方法で応力/変形特性を測定した。

本発明に従う配合物を、実験例1に記載された如く安定化した同じSBR複合体ラテックスから構成した。カーゴンプラットクの水分吸収を過剰し、そして7.5%固体プラットクを含有する4.65%のカーゴンプラットク分散液を、1.0%のアムラム部分を有する4.8%のベースSBRラテックスに加えた。約4の出力で塩及び硫酸を用いて測定を行なつた。この硫化物は約1-2回実験の分離された実質的に球状の粒子から成る。かかる操作を二つ続けて行ないそして生成物を組合せ、1.91%の複合体を含有する3.55%硫化物の複合物を得た。

ハロゲン化のために、この生成物を大容器中

2500mlの水と一緒に搅拌した。2.08%重量の異業を含有する1.84mlの異業水溶液の形で2phrの異業を加えた。5分後、搅拌を停止し、そして水は清潔でして無色であつた。次に搅拌を再び開始し、そして5.0phr(9.6g)の高芳香族油を次第に加えた。完全な混合後、搅拌を停止し、そして充分物を一夜放置した。翌朝水はきれいでありそして序遊マスター-バツチ粒子は非吸収油がなく分離していた。これは、還暦クラム上の収取速度がせき離いが、確実実験例1における汨子を換タラムにと用いて還暦クラムに加えることができることを示す。

対照例のために、同じ質量の結合ブタジエン及びステレンのSBR、カーゴンプラットク及び油を有する市販のSBR油プラットマスター-バツチを実験配合物として用いたが、しかしハロゲン化を行なわなかつた。この対照例材料を実験組成物と同じ物理的条件にもつていくために、この対照配合物を小片に粉碎した。この粉碎は約1インチ大の不規則片を生成させるアルバイングライnder

で行なつた。

この硫化配合物及び対照配合物は共に標準ゴム配合成分及びユニア削と混合した。これはペレットコンパウンドを種々の配合成分と組むことによつて行なつた。次にこの混合を上記の如くラバベンダーで充給させた。各配合物について採用した配合レシピ-は以下の如くとした。

80% SBR複合体	100	重量
油	5.0	×
カーゴンプラットク	7.5	×
SBRステアリン酸	1.5	×
SBR硫化剤	3	×
SBR-N-三酰-ブチル-2-ベンゾチアールスルフェンアミド	1.25	×
SBR硫黄	1.75	×

実験配合物及び対照配合物は共にラバベンダー-押出機に通り返し通し、そして各々の硫化後配合物の一部を成形し、加熱キュアしそして応力/変形性を試験した。加熱物の最大応力は、配合物と配合成分との差を示す。充給した配合物と配合成分との差を示す。

の指標である。

実験配合物は、7.8MPa/41gの圧合時異業エボルギー消費に相当するラバベンダー押出機の値が2回通過後1.78MPa/cm²の最大応力の加硫物を与えたことが判つた。この応力はラバベンダーの3乃至10回目通過の各々についての最大である。対照試験は、ラバベンダーの2回通過後(異業エボルギー消費8.0MPa/41g)その約8.7MPaに達したのみで、そしてその最大応力を達成するには8回のかかる通過(異業エボルギー2.64MPa/41g)を必要とした。

実験例3

実験例1に記載した如きSBR-プラットマスター-バツチを噴吸しそしてブライインと球で凝固し、約1mm径の球状のコアギュラム約700gを得た。この還暦クラムの一部を洗浄後実験例1に記載した如く異業水として2phrの異業と反応した。

3.5%の異業化マスター-バツチを各層に入れ、水を加え400mlとしそしてこの混合物を80°Cに加熱した。

この混合物をマグネットスターで攪拌した。10 g の高芳族油 (50 phr) を1分間に亘り加え、そして搅拌を更に5分間続けた。マスター・バッヂ粘状物の吸収は吸収されなかつた。この混合物を次にスクリーンに花き状物を分離し、そして生成物を60°Cで乾燥した。乾燥重量は4.5 g であり、すべての油が吸収されたことを示し、生成物はその初期粒状形を保つた。この実験は、高層でより早い速度の油の吸収を示すことができるることを示している。

実験例 4

この実験例ではアタジエン・アクリロニトリル共重合体ゴムのグラック・ダムマスター・バッヂを用意し、そして本実験の方法で用いた。このマスター・バッヂを臭素水との浴槽によってヘロゲン化し、そして次にジオクタフルタレート可塑剤を加えた。

5.0 g のカーボンプラック、3.0 g のダウファクス 2A1 (油槽) 乳化剤の5%水溶液、3.5 g の10%水性水酸化ナトリウム溶液及び2.50 g 水と一緒に混合することによって、80 g カーボ

ンの水分吸収を測定した。この分散液は、ワーリングブレンダー中充分な速度によって攪拌した。次にこれを、2, 2'-メチレン-ビス-4-メチル-6-ノニルフェノールの2.5%水分吸収4%で安定化されたアタジエン (6.6 wt.%) - アクリロニトリル (5.4 wt.%) ゴム共重合体の水性ラテックス 31.0 g に加えた。このラテックスは2.1, 1.5%の粒子分含量を有した。

この混合物は、これを71°Cで30%の水中の5%塩化カルシウムの浴槽にゆづくり加えることによって硫化した。硫化物を回収し、水洗をして硫化空気中乾燥した。この生成物は球状の粒子形状であつた。

生成物の17.5%部分を100 ml水と一緒に浴槽にいれ、そして10 mlの2%臭素水溶液を加えた。混合物を5分間搅拌し、そして次に生成物を液に通じて空気中60°Cで乾燥した。かくして得た生成物は重合体100 g 当り約2%の炭素を含有した。生成物はその状態で球状の粒子形状を維持した。

3.5 g のこのヘロゲン化生成物と次に0.8 g (4.0 phr) のジオクタフルタレート可塑剤と混合し、そしてスパチュラで攪拌した。この粒子は可塑剤吸収後もその初期形状を維持した。

対照例として、3.5 g 部分の生成物を、ヘロゲン化生成物と同じ様にスパチュラで攪拌することによって、次に0.8 g (4.0 phr) のジオクタフルタレート可塑剤と混合した。この場合、しかし、粒子は数分以内で一つの塊に凝集した。

実験例 5

BR ラテックスを高アプレージョンファーネスカーボンプラックの水分吸収と混合し、100 g のゴム粒形分当り5.0 g のカーボンプラックを含有するゴム-グラックを製造したが、このラテックス、カーボンプラック分散液及び混合プロセスは実験例1に記載した如くである。この分散液は実験例1に記載した如く塩化ナトリウム溶液及び油で硫化し、球状球状粒子形状の固形ゴム-グラックマスター・バッヂを得た。

0.3-6.5%の炭素を有する塩素水を得る

ために、塩素ガスを塩素水に搅拌しながら室温で30分間通氣することによって塩素水を精製した。

1.5 g の粒状ゴム-グラックマスター・バッヂを2.00 ml水と一緒に浴槽にいれ、そして混合物を攪拌した。ゴム100 g 当り1.4-6%重合部塩素を含有する塩素水4.0 mlを混合し、そして搅拌を5分間続けた。粒状生成物を液に通し、そして140°Cで空気流中乾燥した。

3 g の乾燥生成物を小容器にいれ、そして1 g のナフサン系炭化水素をこの容器に加えたが、この量は100 g 当り5.0 mlの油を構成する。この混合物はスパチュラで攪拌した。粒状物はそれらの粒子の性質を保持し、そして油は5分以内に吸収された。

平行して、塩素水で処理しなかつた対照実験、3 g の同じゴム-グラック粒状マスター・バッヂを同様の容器にいれ、そして1 g の同じナフサン系炭化水素と一様に搅拌した。数分以内に、粒子は一塊にからみ、そして生成物の粒状特性を失つた。

実験例 6

この実験では、日本ゴムラテックスをラテックス状でカーボンプラックと混合し、リグニン酸ナトリウムを用いて塗のない専用で練成し、そして得た粒状マスター・パンチを臭素水で反応そして次に油溶した。

以下の成分をワーリングブレンダー中に5分間混合することによって高アプレージョンカーボンエース・ラツクの水分吸収を確認した。

高アプレージョンカーボン・ラツク	40.8
1.0%水性水酸化ナトリウム加液	2.8
水	158.9
不均化ロジン酸石鹼	67.8
(5%水加液)	

安定な粒状カーボン・ラツク分散液をかくして得た。この分散液を、294.8g日本ラテックス(18.2%油形分、約7.5%重合ブタジエン及び約2.5%重合ステレン)及び5.2gのリグニン酸ナトリウム溶解(10.45%油形分)の混合物に加えた。

10分の搅拌ナトリウムを1600rpmで搅拌水に溶解することによってセラムを調製した。温度を蒸気で140度に調節し、そして0.5%硫酸溶液の添加によって油を3に調節した。ラテックス・カーボン・ラツク分散液をセラムに懸液的に搅拌しながらゆっくり加え、それによって約2~5粒の粒子を有する粒状凝固物を得た。生成物を水で2度洗浄した。

4.6.7分部分の搅拌クラムを追加の水と一緒に浮遊にいれ、そして40mlの2wt.高臭素水溶液を加えた。水相が無色になるまで混合物を搅拌した。生成物を水に通じて140度で空気炉中乾燥した。17.5gの乾燥粒状臭素化生成物を得た。5gのナフテン系油と混合した。一夜放置後、油は完全に吸収された。粒状物は表面粘着がなくそしてその粒状を保持した。

代理人 深村 賢
外3名

5.添付書類の目録

① 著者権本	1部	④ 著作権登録の請求	1部
② 用開	3部	⑤ その他 括弧記載の方法の請求	1部
③ 附圖	1部	⑥ その他	1部

6.前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1)発明者

場所 カナダ国オンタリオ州サニーフ (着地なし)
ボリサー、リミテッド内

氏名 エルハルト、フィッシャー

(2)出願人

(3)代理人

住所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビルディング331
電話 (211) 3651 (代表者)
氏名 (7204)弁護士 深村 賢
住所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
氏名 (6926)弁護士 寺崎孝一
住所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
氏名 (6772)弁護士 西立人